

## 発泡廃ガラスへのリン除去機能付加に関する研究

佐賀大学大学院工学系研究科 学 ○松下陸 三島悠一郎  
 日本建設技術(株) 正 田中健太 松尾保成  
 佐賀大学低平地研究センター 正 荒木宏之 山西博幸

1. **研究目的** 著者らは、前報までに、接触材としての発泡廃ガラス (FWG) の有効性について検討してきた<sup>1)</sup>。また、マグネシウム系発泡廃ガラス (Mg-FWG) を用いた回分実験では、リン酸マグネシウム (MP) やリン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) の形態でリンが除去されることを確認している<sup>2)</sup>。本報では、Mg-FWG を用いた連続処理実験を行い、下水処理におけるリン除去への適用性を検討した。また、新たなリン除去接触材として廃ガラスと鉄系添加剤を混合焼成した鉄系発泡廃ガラス (Fe-FWG) の開発を試みた。本報では、Mg-FWG の下水処理水連続通水実験及び Fe-FWG の人工リン溶液を用いた回分実験の結果を報告する。

2. **Mg-FWG を用いた下水処理水連続通水実験** Mg-FWG を充填した円柱のタンク (高さ 80cm、直径 64cm、充填容積 0.16m<sup>3</sup>) を塩ビパイプにて連結し、この装置を 2 系列設置した。流入水は下水処理場 (OD 法) からの処理水である。下水処理水は水中ポンプで連続的に供給され、上向流で Mg-FWG の充填部を通り、槽上部に設置している有孔管から越流する構造となっている。槽内の DO 低下を防ぐため、ブローアーにて常時曝気を行った。採水は 2 か所 (流入水、流出水) で行い、定量ポンプにて 24 時間のコンポジットサンプルを得た。測定水質項目は、水温、DO、pH、透視度、SS、BOD、T-N、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、T-P、PO<sub>4</sub>-P、Mg、Ca である。測定は、多項目迅速水質分析計 (HACK 社製 DR/2010) を使用した。

3. **実験結果と考察** 図-1 に pH の経日変化を示す。これから、pH は滞留時間が長いほど高い値を示した。これは、ガラスの性質による pH 上昇によるものである。ガラス内の非架橋酸素と静電的に結合している Mg<sup>2+</sup> と液相中に存在する 2H<sup>+</sup> が交換されることにより、液相中の H<sup>+</sup> 濃度が低下し、pH が上昇する現象である<sup>3)</sup>。そのため、液相中の Mg 濃度が高いほど pH が高くなることから分かる。

図-2 の Mg 経時変化から、Mg 濃度は実験開始 1 日目に HRT=4hr で 37.5mg/L、HRT=8hr で 60.5mg/L であったが、2 日目にかけて急激に低下し、2 日目以降は HRT=4hr、HRT=8hr の双方とも 20mg/L 以下の一定の値となった。これから、Mg-FWG に添加された Mg は 1 日目にほとんど溶出してしまふことが分かる。滞留時間が短いほど Mg 濃度は低くなった。

図-3 に T-P の経日変化を示す。HRT=8hr から、実験開始 2 日目までは 1mg/L 以下 (リン除去率 60%程度) にまでリンを除去することができている。しかし、2 日目以降はリン除去率が 10~20% となっており、リン除去能は低下した。以前行った Mg-FWG の回分実験<sup>2)</sup> から、MP/MAP の生成条件として pH9.5 が以上必要であることを示した。本実験では、連続流とすることにより、Mg が早期に溶出してしまふことや、そのために MP/MAP の生成に必要な pH 値を維持することができず、十分なリン除去効率を達成することができなかった。

以上のことから、Mg-FWG はそのままの条件では連続処理には適さず、別途 pH 調整を行ったり、回分槽での利用など適用形態の工夫検討が必要と思われる。

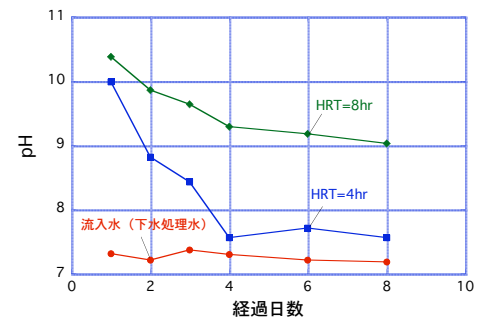


図-1 pH の経日変化

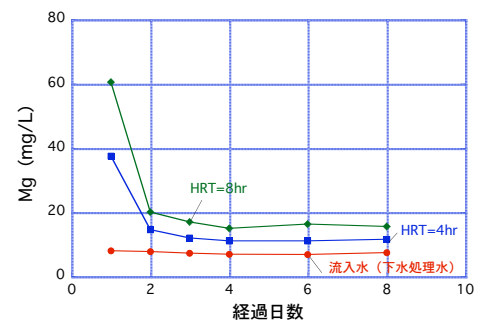


図-2 Mg 濃度の経日変化

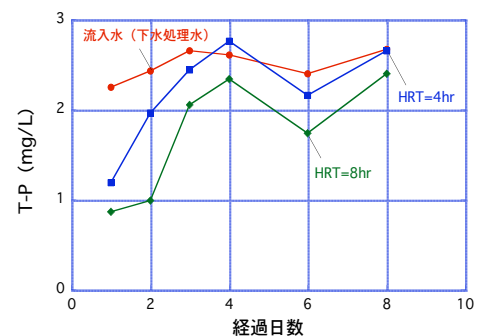


図-3 T-P の経日変化

**4. Fe-FWG の人工リン溶液を用いた回分実験** Feを用いたリン除去法として、凝集沈殿法や陰イオン交換法<sup>4)</sup>がある。両方法とも pH は7前後でも、十分なリン除去が確認されている。そこで、リン除去時に pH 調節を必要としない Fe-FWG の開発を試みた。Fe-FWG のリン吸着形態および除去能力を明らかにし、機能付加に適した材料の選定を行うことが本実験の目的である。

**5. 実験方法** ビーカーに人工リン溶液 3L と吸着材 150g を入れ、スターラーにて攪拌した。人工リン溶液は初期濃度を 15mg/L と設定した。吸着材には、廃ガラスと硫化鉄、廃ガラスと硫酸第一鉄をそれぞれ混合焼成した 2 種の鉄系発泡廃ガラス (粒径: 10~20mm) を使用した。実験開始 0、30 分、1、2、4、8、16、24 時間後に採水を行い、水質を測定した。測定水質項目は、水温、pH、T-P、PO<sub>4</sub>-P、Fe である。また、両吸着材を液相に浸すと pH が上昇することが予想されるため、pH を 7~8 に調整した回分実験も行った。

**6. 実験結果及び考察** 図4に pH の経時変化を示す。硫酸第一鉄FWG の方が硫化鉄FWG の方より pH は低い。これは、硫酸第一鉄FWG からは、硫酸第一鉄に含まれる硫酸イオンの一部が溶出することで pH が低下したと考えられる<sup>5)</sup>。また、両吸着材の比表面積は測定していないが、比表面積が大きくなると pH が上昇することが分かっており<sup>3)</sup>、その影響とも考えられる。

鉄は、両吸着材とも溶出が見られなかった。Fe、Al は Ca、Mg と異なり、ガラスの主骨格である Si と置換され、その連続構造中に取り込まれる。そのため、Fe、Al が液相中へ溶出することはほとんどない<sup>3)</sup>。これは、Mg-FWG と異なる Fe-FWG の利点と言える。

図5に T-P の経時変化を示す。硫化鉄、硫酸第一鉄ともに pH7~8 に調整した場合は、pH 調節なしの場合と比べて、リン除去効果が低下しているのが分かる。

電子顕微鏡 (SEM) の撮影を行った。ここでは示していないが、Fe-FWG は従来の FWG 等と同様に微細な間隙をもった構造であることを確認しており、SS、BOD の十分な除去も可能と考えられる<sup>1)</sup>。図6は硫化鉄FWG の吸着実験後の電子顕微鏡写真である。使用前には見られなかった線状の物質及び丸い結晶が確認できた。定性分析の結果から、線状の物質は Fe、丸い結晶は Ca であった。晶析脱リン法におけるヒドロキシアパタイトの生成 pH 条件は 9 以上である。pH 7~8 の場合には結晶がほとんど見られず、pH9.5~10.5 で多くの結晶が見られることから、結晶はヒドロキシアパタイトと考えられる。これから、pH7~8 でのリン除去量は、pH 調節なしのリン除去量に比べて、ヒドロキシアパタイトの生成量分だけ低下していると考えられる。これは、pH7~8 での主なリン除去形態が鉄とリンの結合であることを意味している。硫酸第一鉄を添加した吸着材の研究によれば、pH<7 (弱酸性) 条件下で高いリン除去が可能<sup>5)</sup>であるが、いずれにしてもリンの除去効率はまだ十分ではなく、更なる検討が必要である。

**7. 結論** Mg-FWG の下水処理水連続通水実験では、連続流によって Mg が早期に溶出してしまうことや、MP/ MAP の生成に必要な pH 値を維持することができず、十分なリン除去効果を得ることができなかった。Fe-FWG の回分実験では、Fe の溶出がないため、連続流においても長期間のリン除去が期待できる。しかし、pH7~8 では、鉄とリンが結合していると考えられるものの、リン除去量は十分でない。今後は、pH7~8 において高いリン除去が可能な FWG の改良を行う予定である。

【参考文献】 1)松下ら, 平成 17 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, 講演番号VII-097, 2007. 2)三島ら, 平成 17 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, 講演番号VII-100, 2007. 3)D.G.Holloway, ガラスの物理, 1977 4)江ら, 水環境学会誌, Vol28, No.5, pp.327-332, 2005. 5)三谷ら, 水環境学会誌, Vol26, No.6, pp.393-396, 2003.

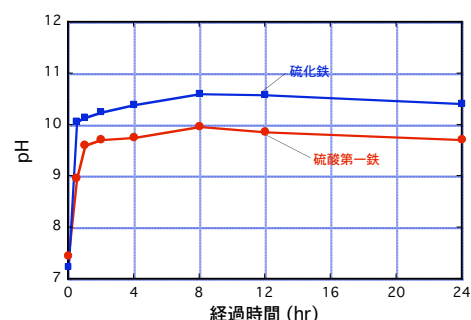


図4 pH の経時変化

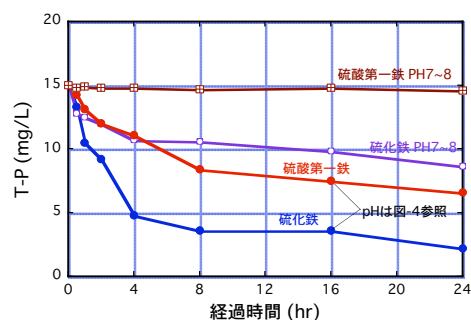


図5 T-P の経時変化

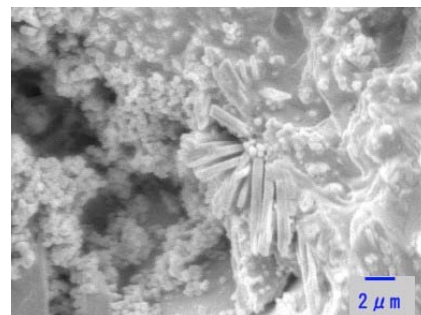


図6 硫化鉄-FWG の吸着実験後